
Patent No (特許番号): JP2001115054 A**Issue Date** (特許発行日): 20010424

Title (名称)TITANYLPHTHALOCYANINE COMPOUND AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIZER
USING THE SAME**Inventor Name** (発明者):

OHASHI TOYOJI

SATO CHIYOKO

MIMORI MITSUSACHI

RIN MAMORU

KAGAWA SHUJI

11291974 JP11291974 JP

Application Serial No (出願番号):**Application Date** (出願日):

19991014

Assignee Name (出願人):

MITSUBISHI CHEMICALS CORP

Main International Classification (筆頭IPC):

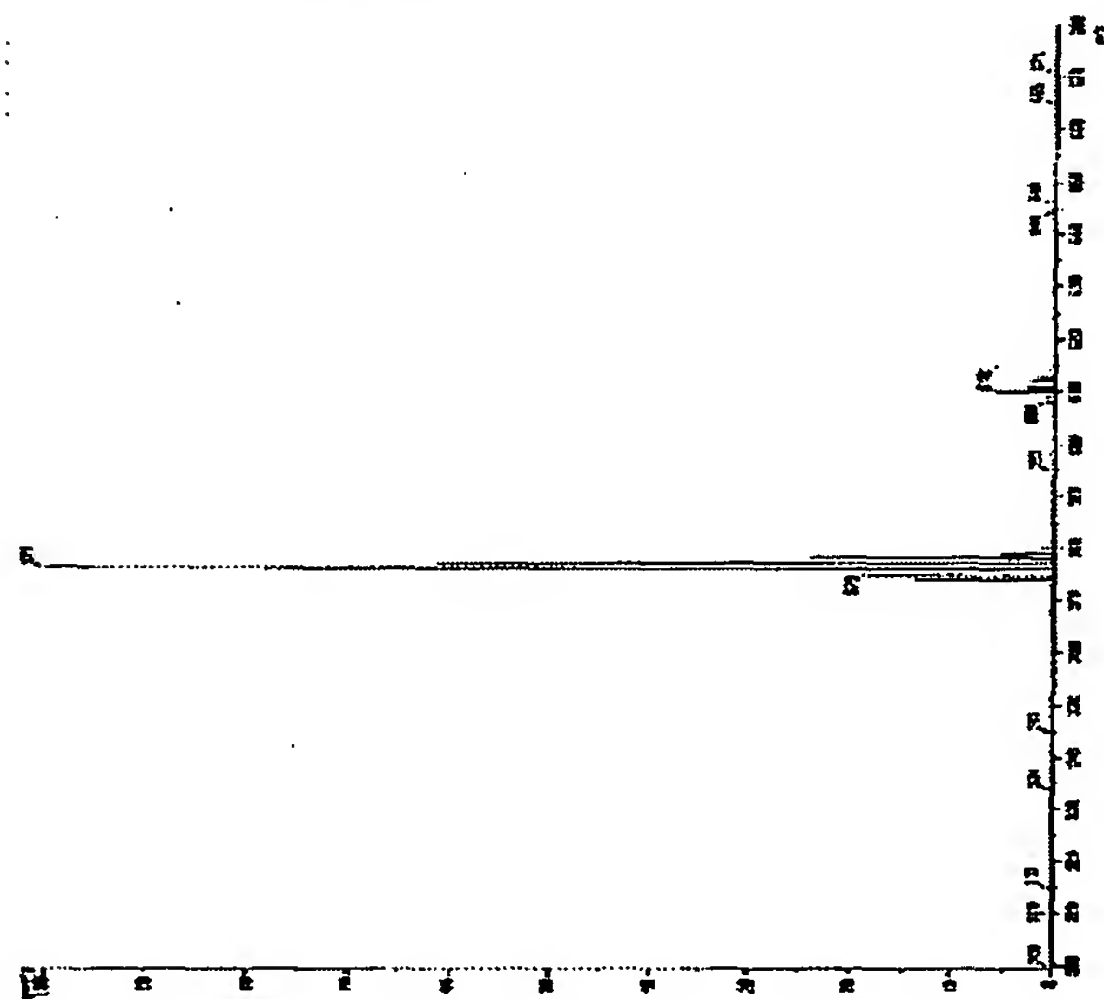
C09B06722

Main US Classification (筆頭US分類):

Abstract (要約)PROBLEM TO BE SOLVED: To provide titanylphthalocyanine
suitable for electrophotographic sensitizers.

SOLUTION: This

titanylphthalocyanine contains chlorinated titanylphthalocyanine in a
mass spectrum intensity ratio of 0.015 to 0.055 that of unsubstituted
titanylphthalocyanine, has a chlorine content of 0.25 to 0.6%, and has a
particle diameter of 1 μm .

Claims (請求項)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-115054
(P2001-115054A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 B 67/22		C 0 9 B 67/22	F 2 H 0 6 8
47/067		47/067	
47/10		47/10	
67/04		67/04	
67/20		67/20	B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-291974

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999. 10. 14)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大橋 豊史
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 ちよ子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 暁司

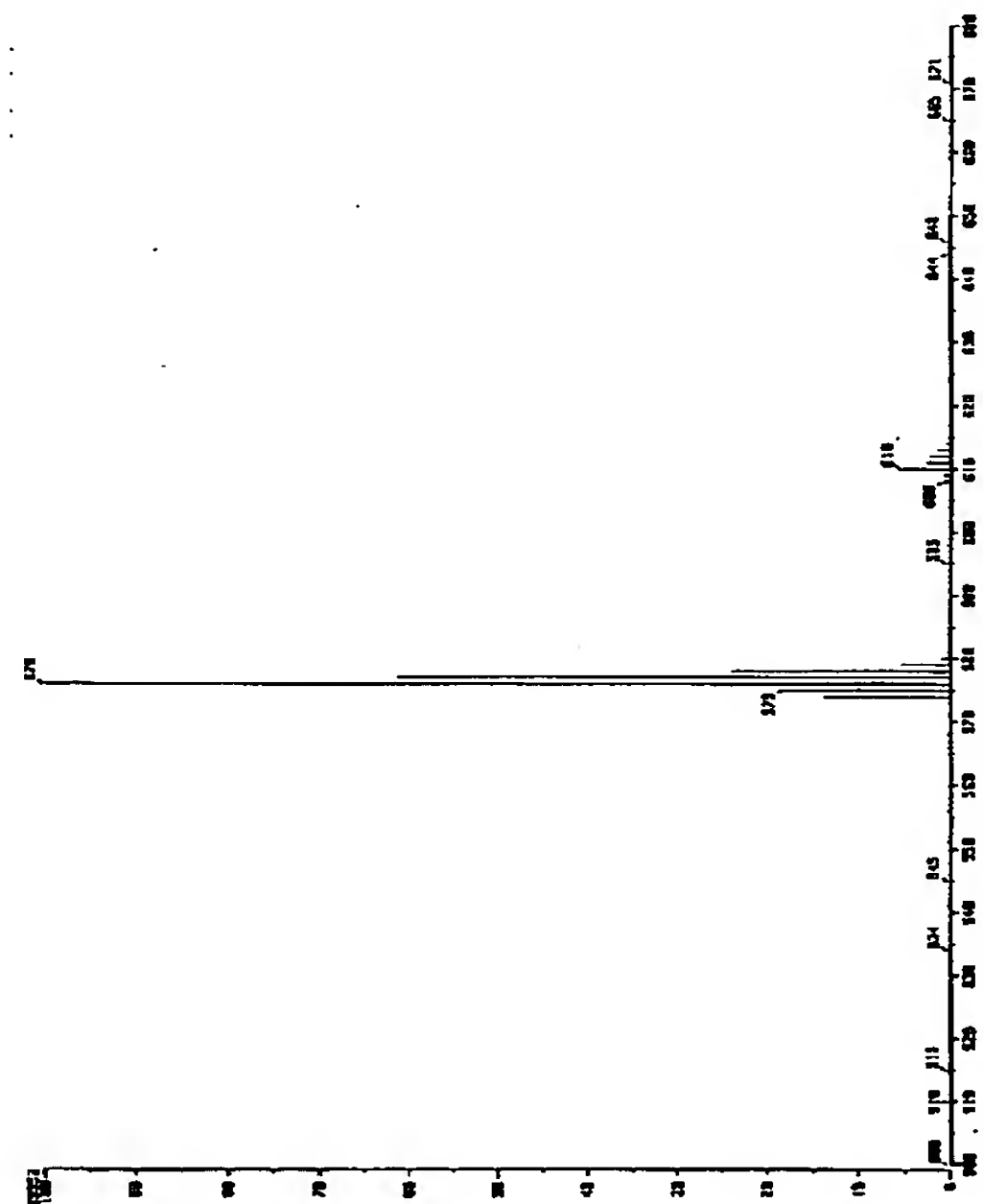
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタニルフタロシアニン化合物及びそれを用いた電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 電子写真感光体に適したチタニルフタロシアニンを提供する。

【解決手段】 塩素化チタニルフタロシアニンの割合が無置換チタニルフタロシアニンに対してマススペクトル強度比で0.015~0.055であり、塩素含有量が0.25~0.6%であり、粒径が1 μ m以下であるチタニルフタロシアニン。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素化チタニルフタロシアニンの割合が無置換チタニルフタロシアニンに対してマススペクトル強度比で0.015～0.055であるチタニルフタロシアニン。

【請求項2】 塩素含有量が0.25～0.6%である請求項1に記載のチタニルフタロシアニン。

【請求項3】 粒径が1 μ m以下である請求項1または2に記載のチタニルフタロシアニン。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のチタニルフタロシアニンを含有する電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体に適したチタニルフタロシアニン（オキシチタニウムフタロシアニン）に関するものであり、特に、プリンター、ファクシミリ、複写機に用いることができ、半導体レーザー及びLEDに対し高い感度、低い残留電位を示す電子写真感光体を得るのに適したチタニルフタロシアニンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、フタロシアニン化合物は良好な光導電性を示し、例えば電子写真感光体などに使用されている。また、近年、従来の白色光のかわりにレーザー光を光源とし、高速化、高画質、ノンインパクト化をメリットとしたレーザープリンターが広く普及するに至り、その要求に耐えうる感光体の開発が盛んである。特にレーザー光の中でも近年進展が著しい半導体レーザー

を光源とする方式が主流であり、その光源波長である780nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する感光体が強く望まれている。このような状況の中、フタロシアニン化合物は①比較的容易に合成できること、②600nm以上の長波長域に吸収ピークを有すること、③中心金属や結晶形により分光感度が変化し、半導体レーザーの波長域で高感度を示すものがいくつか発表されていることなどから、精力的に研究開発が行われてきている。

【0003】その様な目的に対し、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等を用いた電子写真感光体が報告されているが、最も多く報告されているのがチタニルフタロシアニンである。特開昭61-23248、特開昭62-67094、特開昭62-272272をはじめ現在まで多くの技術開示がなされている。

【0004】チタニルフタロシアニンは一般にフタロジニトリルや1,3-ジイミノイソインドリンと四塩化チタンを高沸点溶剤中、180℃以上の高温反応で得られる。フタロシアニンは高温条件を必要とするために一部塩素化の反応を伴い、結果として塩素化チタニルフタロシアニンが含有される。例えば下記公開公報に開示されたチタニルフタロシアニンの製造例における塩素含有量の実測値を挙げると表1のようになる。

【0005】

【表1】

表1

公開公報		C1の元素分析値 (wt%)
特開昭61-109056	化合物1	0.49
	化合物2	0.5
	化合物3	5
特開昭61-171771	実施例1	0.87
	実施例2	0.92
	実施例3	0.87
特開昭62-67094	製造例1	0.49
	製造例4	0.85
特開昭62-256865	実施例1	0.43
特開昭62-256866	実施例1	0.38
特開昭62-256867	実施例1	0.60
特開昭63-366	実施例1	0.58
特開昭63-37163	A型製造例	0.43
	B型製造例	0.60
特開昭63-80263	製造例1	0.43
	製造例2	0.60
	製造例3	0.58
特開昭61-217050	製造例	M+=610含む

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら塩素量は特に塩素化チタニルフタロシアニンに着目したものでなく、あくまでも元素分析によるトータル塩素量である。さらに、酸素が含有される理由としては、一部加水分解されなかった $TiCl_2Pc$ が残存していると述べられている。また、反応溶剤は表1記載の全ての例で α -クロロナフタレンを用いられており、 α -クロロナフタレンがフタロシアニン中に残存する可能性もあり、残存 α -クロロナフタレンのClを含んだトータル塩素量の可能性も否定できない。これに対し、特開昭61-217050、特開昭61-239248では塩素化チタニルフタロシアニンをマススペクトルにより確認しているが、最適含有量あるいはその効果においては何も記載がない。

【0007】一方、特開平3-11358では塩素化チタニルフタロシアニンの含有量と電子写真感光体の特性との関係を述べているが、塩素化チタニルフタロシアニンが存在しないものが好ましいと述べており、存在しても塩素量0.2wt%以下が良好であると述べている。

【0008】本発明者らは塩素化チタニルフタロシアニンの含有率に着目し、鋭意検討を重ねた結果、塩素化チタニルフタロシアニンの含有は得られるチタニルフタロシアニンの粒径に深く関与するだけでなく、光電材料と

して用いた場合、特に光減衰曲線の裾切れの改良に効果を見出すことが明らかとなった。すなわち、本発明の目的は、光電材料として光感度、耐久性、環境特性に優れ、かつ光減衰曲線の裾切れが改良されたチタニルフタロシアニン化合物及びそれを含有する電子写真感光体を提供するものである。

【0009】

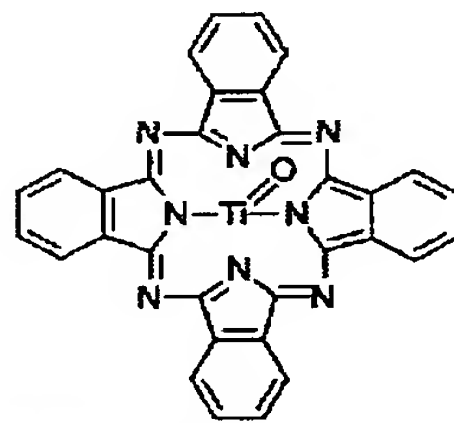
10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、塩素化チタニルフタロシアニンの割合が無置換チタニルフタロシアニンに対してマススペクトル強度比で0.015～0.055のチタニルフタロシアニンを用いた電子写真感光が光感度、耐久性、環境特性、光減衰曲線の裾切れに優れていることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は、塩素化チタニルフタロシアニンの割合が無置換チタニルフタロシアニンに対してマススペクトル強度比で0.015～0.055であるチタニルフタロシアニン、及びそれを含有してなる電子写真感光体に係
20 わるものである。

【0010】

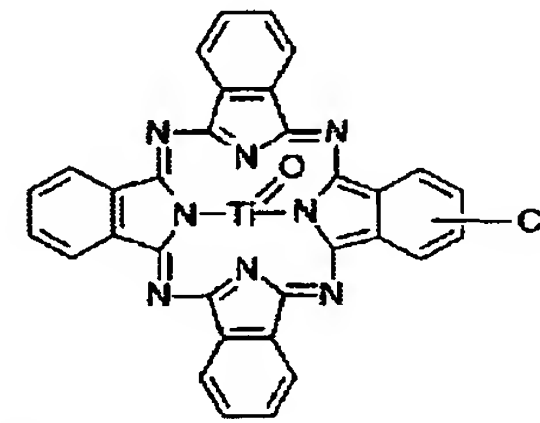
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のチタニルフタロシアニンは、下記構造式(1)及び(2)で示されるチタニルフタロシアニンである。

【0011】

【化1】



無置換チタニルフタロシアニン
「m/z : 576」
構造式 (1)



塩素化チタニルフタロシアニン
「m/z : 610」
構造式 (2)

【0012】さらに本発明のチタニルフタロシアニンは、塩素化チタニルフタロシアニンの割合が無置換チタニルフタロシアニンに対してマススペクトル強度比で0.015～0.055のチタニルフタロシアニンであり、更に好ましくはマススペクトル強度比で0.02～0.055のチタニルフタロシアニンである。マススペクトル強度比が0.015未満ではチタニルフタロシアニンの粒径が1 μ m以上と大きくなり、感光体とした場合、感度、暗減衰、特に光減衰曲線の裾切れが悪くなる。またマススペクトル強度比が0.055を越えても感度、暗減衰、特に残留電位が悪くなる。なお、マススペクトルでは塩素が二つ結合した2塩素化チタニルフタロシアニンの存在も確認される。マススペクトルによる

塩素化チタニルフタロシアニンのスペクトル強度比は以下の条件で測定した。

40 【0013】＜マススペクトル測定条件＞

1. 試料の調整

チタニルフタロシアニン0.50gをガラスベース(1.0～1.4mm ϕ)30g、シクロヘキサノン10gとともに50mlガラス容器に入れ、ペイントシェーカーで3時間処理し、チタニルフタロシアニン分散液とした。この分散液を20mlサンプルビンに1 μ L採取し、クロロホルム5mlを加えた。次に1時間超音波により分散させ、測定用10ppm分散液を調整した。

50 【0014】2. 測定装置：JEOL JMS-700
イオン化モード：DCI (－)

反応ガス：イソブタン（イオン化室圧力 1×10^{-5} Torr）
フィラメントレート：0 → 0.95 A (1 A/min)
加速電圧：8.0 KV
質量分析能：2000
スキャン法：MF-Linear
スキャン質量範囲：500 to 600
全質量範囲スキャン時間：0.8 秒
繰り返し時間：0.5 秒（スキャン時間 0.05 秒、待ち時間 0.45 秒）

【0015】測定用分散液 1 μ L を DCI プローブのフィラメントに塗布し、マスペクトル測定を上記条件で実施した。得られたマスペクトルにおいて、塩素化チタニルフタロシアニンの分子イオンに相当する m/z : 610 及び無置換チタニルフタロシアニンの分子イオンに相当する m/z : 576 のイオンクロマトから得られるピーク面積の比（「610」ピーク面積 / 「576」ピーク面積）をスペクトル強度比として算出した。

【0016】さらに本発明のチタニルフタロシアニンの塩素含有量は 0.25% 以上 0.6% 以下であり、更に好ましくは塩素含有量が 0.3% 以上 0.5% 以下のチタニルフタロシアニンである。塩素含有量が 0.25% 未満では粒径が 1 μ m 以上と大きくなり、感光体とした場合、感度、暗減衰、特に光減衰曲線の裾切れが悪くなる。塩素含有量が 0.6% を越えても感度、暗減衰、特に残留電位が悪くなる。塩素含有量は以下の条件で測定した。

【0017】＜塩素含有量測定条件＞チタニルフタロシアニン約 100 mg を精秤、石英ボートにとり、三菱化学社製昇温型電気炉 QF-02 にて完全燃焼し、燃焼ガスを水 15 ml に定量吸収させた。その吸収液を 50 ml に希釈し、イオンクロマトグラフィー（Dionex 社製、DX-120）で Cl 分析を行った。下記にイオンクロマトグラフィーの条件を示す。

カラム：Dionex IonPak AG12A+AS12A

溶離液：2.7 mM Na_2CO_3 / 0.3 mM NaHCO_3

流量：1.3 ml/min

注入量：50 μ L

【0018】本発明のチタニルフタロシアニンは、次のようにして製造することができる。フタロジニトリルと高沸点溶剤中に四塩化チタンを添加し、高温下で数時間反応を行う。その後、反応生成物をろ過、洗浄、精製し、ジクロロチタニルフタロシアニンを得る。これを熱水処理あるいはアルカリ熱水処理等で加水分解し、さらにアセトン、THF、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶剤で加熱することにより、本発明のチタニルフタロシアニンが生成する。あるいはジクロロチタニルフタロシアニンを N-メチルピロリドン等の有機溶剤で直接

処理することによっても本発明のチタニルフタロシアニンが生成する。

【0019】ここで、高沸点溶剤としてはトリクロロベンゼン、クロロナフタレン、メチルナフタレン、メトキシナフタレン、プロモナフタレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、スルホラン等の溶剤があげられるが、塩素化チタニルフタロシアニンの含有量、あるいはチタニルフタロシアニン中の塩素含有量を制御するために非ハロゲン化溶剤が好ましい。

【0020】また、チタン源としては四塩化チタン、三塩化チタン、アルコキシチタン等が挙げられるが、塩素化チタニルフタロシアニンの含有量、あるいはチタニルフタロシアニン中の塩素含有量を制御するため、四塩化チタン、三塩化チタン等の塩素化チタンが好ましい。また、四塩化チタン等のチタン源の添加は反応系内温度 160℃ 以下で添加することが好ましく、120℃ 以下での添加がより好ましく、100℃ 以下での添加がさらに好ましい。180℃ 以上での添加では塩素化チタニルフタロシアニンの含有量が少なく、またチタニルフタロシアニン中の塩素含有量も少ない。四塩化チタン等は直接添加しても、高沸点溶剤と混合して添加しても良い。

【0021】反応温度は通常 150 ~ 300℃、好ましくは 180 ~ 250℃、さらにチタニルフタロシアニンの含有量、あるいはチタニルフタロシアニン中の塩素含有量を制御するために 190 ~ 230℃ が好ましい。反応温度に到達するための昇温時間は 0.5 ~ 4 時間が好ましく、さらにチタニルフタロシアニンの含有量、あるいはチタニルフタロシアニン中の塩素含有量を制御するために 0.5 ~ 3 時間が好ましい。

【0022】反応時間は、通常 1 ~ 10 時間、好ましくは 2 ~ 8 時間であり、さらに好ましくは、塩素化チタニルフタロシアニンの含有量、あるいはチタニルフタロシアニン中の塩素含有量を制御するために 2 ~ 6 時間の範囲である。このようにして処理されたチタニルフタロシアニンは、処理溶剤から単離、精製、乾燥することにより得られる。得られた本発明のチタニルフタロシアニンの粒径は最適量の塩素化チタニルフタロシアニンを含有しているため 1 μ m 以下に制御されている。

【0023】次に、本発明のチタニルフタロシアニンを光導電材料として使用した電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体において、導電性支持体上に被覆される感光層は、単層型構造からなるものであっても、あるいは電荷発生層及び電荷輸送層からなる積層型構造であっても良い。また、導電性支持体と感光層との間に下引き層を形成してもよく、単層型構造では感光層上に、積層型構造では電荷輸送層上に表面保護層を設けていても良い。

【0024】導電性支持体としては、電子写真感光体として使用することができるものならばいかなるものでも良い。具体的には例えば、アルミニウム、銅、ニッケル等の金属ドラム、シートあるいはこれら金属箔のラミネート物、蒸着物が挙げられる。さらに、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックシートやドラムあるいは酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物層を表面に有するプラスチックフィルムなどが挙げられる。

【0025】下引き層は、導電性支持体からの不必要な電荷の注入を阻止するために有効であり、感光層の帯電を高める作用がある。さらに、感光層と導電性支持体との密着性を高める作用もある。下引き層を構成する材料としては、アルミニウム陽極酸化皮膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、表面処理酸化チタン等の無機物、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン類、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層、その他、有機ジルコニウム化合物、チタニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。下引き層の膜厚は0.1~20 μm の範囲が好ましく、0.1~10 μm の範囲で使用するのが最も効果的である。

【0026】電子写真感光体が積層型構造を有する場合、電荷発生層は前記チタニルフタロシアニン及び結着樹脂から構成される。本発明では前記チタニルフタロシアニンの他にさらに他の電荷発生物質を併用しても良い。併用できる電荷発生物質は、ガリウムフタロシアニン、インジウムフタロシアニン、シリコンフタロシアニン、無金属フタロシアニン等が挙げられる。また、上記以外のフタロシアニン系化合物、アゾ化合物、アントラキノ系化合物、ペリレン系化合物、多環キノ系化合物、スクアリック酸メチン系化合物等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

【0027】電荷発生層の結着樹脂は広範な絶縁性樹脂から選択することができる。好ましい結着樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル、ビニルピリジン等のビニル化合物の重合体及び共重合体、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、アルキッド樹脂、ポリアリレー

ト等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

【0028】電荷発生層は、上記結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に前記チタニルフタロシアニンを分散（一部溶解しても良い）させて塗布液を調整し、それを導電性支持体上に塗布し、乾燥することによって形成することができる。分散処理する方法としては、公知の方法、例えば、ボールミル、サンドグラインドミル、遊星ミル、ロールミル、ペイントシェーカー等の方法を用いることができる。その場合、前記チタニルフタロシアニンと結着樹脂との割合は、特に制限されないが、前記チタニルフタロシアニン100重量部に対して結着樹脂1~1000重量部、好ましくは10~400重量部の範囲である。チタニルフタロシアニンの比率が高すぎる場合には、塗布液の安定性が低下し、低すぎる場合は、残留電位が高くなるので、組成比は上記範囲が適当である。使用する有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。塗布液は、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、リングコーティング法等のコーティング法により塗布することができる。塗布後の乾燥は、25~250 $^{\circ}\text{C}$ の温度で5分~3時間の範囲で静止または送風下で行うことができる。また、形成される電荷発生層の膜厚は、通常0.1~5 μm の範囲が適当である。

【0029】電荷輸送層は電荷輸送材料及び結着樹脂、場合によって酸化防止剤等の添加物より構成される。電荷輸送材料は一般に電子輸送材料とホール輸送材料の2種に分類されるが、本発明の電子写真感光体はいずれも使用することができ、また、その混合物も使用できる。電子輸送材料としては、ニトロ基、シアノ基、エステル基等の電子吸引性基を有する電子吸引性化合物、例えば、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン等のニトロ化フルオレノン、テトラシアノキノジメタン、あるいはジフェノキノ系等のキノ系類が挙げられる。

【0030】また、ホール輸送材料としては、電子供与性の有機光電性化合物、例えば、カルバゾール系、イン

ドール系、イミダゾール系、オキサゾール系、チアゾール系、オキサジアゾール系、ピラゾール系、ピラゾリン系、チアジアゾール系、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ナフトチアゾール系等の複素環化合物、ジフェニルメタンなどのジアリールアルカン誘導体、トリフェニルメタンなどのトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミンなどのトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベンなどのジアリールエチレン誘導体、ヒドラゾン系誘導体、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基のような置換アミノ基、あるいはアルコキシ基、アルキル基などのような電子供与基、あるいはこれらの電子供与基が置換した芳香族環基が置換した電子供与性の大きな化合物が挙げられる。また、ポリビニルカルバゾール、ポリグリシジルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルフェニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂等、上記化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体も挙げられる。

【0031】また、結着樹脂としては、前記した電荷発生層に使用されるものと同様の絶縁性樹脂が使用できる。電荷輸送材料と結着樹脂との割合は、特に制限されないが、前記電荷輸送材料100重量部に対して結着樹脂20～3000重量部、好ましくは50～1000重量部の範囲である。電荷輸送層は、上記電荷輸送材料及び結着樹脂を前記した電荷発生層に使用されるものと同様の有機溶剤を用いて塗布液を調整した後、前記と同様の方法により塗布し、乾燥することによって形成することができる。また、電荷輸送層の膜厚は、通常5～50μmの範囲が適当である。

【0032】電子写真感光体が単層型構造を有する場合は、感光層は前記チタニルフタロシアニン、電荷輸送材料、結着樹脂から構成され、電荷輸送材料及び結着樹脂は、前記と同様なものが使用される。感光層には必要に応じて酸化防止剤、増感剤等の各種添加物を含んでも良い。チタニルフタロシアニン及び電荷輸送材料と結着樹脂との割合は、チタニルフタロシアニン及び電荷輸送材料10重量部に対して結着樹脂2～300重量部、チタニルフタロシアニンと電荷輸送材料との割合は、チタニルフタロシアニン1重量部に対して電荷輸送材料0.01～100重量部の範囲が適当である。そして、前記と同様に塗布液を調整した後、塗布、乾燥することによって感光層が得られる。

【0033】

【実施例】以下、実施例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例によって制限されるものではない。

「実施例1」窒素雰囲気下、フタロジニトリル33.3gをジフェニルメタン208ml中に分散し、40℃で四塩化チタン12.5gを添加した。その後1時間かけ

て205～210℃まで昇温し、205～210℃で5時間反応させた。生成物を130℃で熟過し、ジフェニルメタン、メタノールの順で洗浄した。次いで、N-メチルピロリドン(NMP)300ml中で140～150℃加熱攪拌を2回繰り返し、熱水懸洗、メタノール懸洗後、乾燥してチタニルフタロシアニン26.9gを得た。マススペクトルを図1に示すが、マススペクトルではm/z:576に無置換チタニルフタロシアニンのピーク、m/z:610は塩素化チタニルフタロシアニンのピークが確認され、そのピーク強度比は3回測定し0.042～0.054であり、さらに塩素含有量は0.40%であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径のSEM写真を図2に示すが、平均粒径は1μm以下である。

【0034】「実施例2」窒素雰囲気下、フタロジニトリル33.3gをジフェニルメタン208ml中に分散し、40℃で四塩化チタン12.5gを添加した。その後3時間かけて205～210℃まで昇温し、205～210℃で5時間反応させた。それ以降は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン28.5gを得た。マススペクトルを図3に示すが、マススペクトルではm/z:576に無置換チタニルフタロシアニンのピーク、m/z:610は塩素化チタニルフタロシアニンのピークが確認され、そのピーク強度比は3回測定し0.048～0.050であり、さらに塩素含有量は0.41%であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径のSEM写真を図4に示すが、平均粒径は1μm以下である。

【0035】「実施例3」40℃で四塩化チタン12.5gとジフェニルメタン8mlの混合液を添加した以外は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン27.5gを得た。マススペクトルではm/z:576に無置換チタニルフタロシアニンのピーク、m/z:610は塩素化チタニルフタロシアニンのピークが確認され、そのピーク強度比は3回測定し0.050であり、さらに塩素含有量は0.43%であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径のSEM写真を図5に示すが、平均粒径は1μm以下である。

【0036】「実施例4」100℃で四塩化チタン12.5gとジフェニルメタン8mlの混合液を添加した以外は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン27.5gを得た。マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.032～0.035であり、さらに塩素含有量は0.37%であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径は実施例1と同様、平均粒径は1μm以下である。

【0037】「実施例5」反応溶剤をメチルナフタレン208mlに変更した他は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン23.2gを得た。マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.047～0.052

であり、さらに塩素含有量は0.49%であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径は実施例1と同様、平均粒径は1 μ m以下である。

【0038】「実施例6」反応溶剤をスルホラン208mlに変更した他は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン16.7gを得た。マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.037~0.042であり、さらに塩素含有量は0.31%であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径は実施例1と同様、平均粒径は1 μ m以下である。

【0039】「比較合成例1」200℃で四塩化チタン12.5gとジフェニルメタン8mlの混合液を添加した以外は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン25.3gを得た。しかし、マススペクトルを図6に示すが、マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.009~0.011と小さく、さらに塩素含有量も0.077%と小であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径のSEM写真を図7に示すが、平均粒径は1 μ m以上と大きな粒子である。

【0040】「比較合成例2」180℃で四塩化チタン12.5gとジフェニルメタン8mlの混合液を添加した以外は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン25.3gを得た。マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.0058~0.0069と比較合成例1と同様に小さく、さらに塩素含有量も0.068%と小であった。得られたチタニルフタロシアニンの粒径のSEM写真を図8に示すが、平均粒径は1 μ m以上と大きな粒子である。

【0041】「比較合成例3」窒素雰囲気下、フタロジニトリル33.3gをジフェニルメタン208ml中に分散し、40℃で四塩化チタン12.5g添加した。その後1時間かけて205~210℃まで昇温し、205~210℃で12時間反応させた。それ以降は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン28.1gを得た。マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.0599~0.0618と大きく、さらに塩素含有量は0.66%と大であった。

【0042】「比較合成例4」窒素雰囲気下、フタロジニトリル33.3gをジフェニルメタン208ml中に分散し、40℃で四塩化チタン12.5g添加した。その後5時間かけて205~210℃まで昇温し、205~210℃で5時間反応させた。それ以降は実施例1と同様に行い、チタニルフタロシアニン25.5gを得た。マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.0659~0.0696と大きく、さらに塩素含有量は0.91%と大であった。

【0043】「比較合成例5」窒素雰囲気下、フタロジニトリル33.3gとクロロフタロニトリル0.36gをジフェニルメタン208ml中に分散し、40℃で四塩化チタン12.5g添加した。それ以降は合成例1と

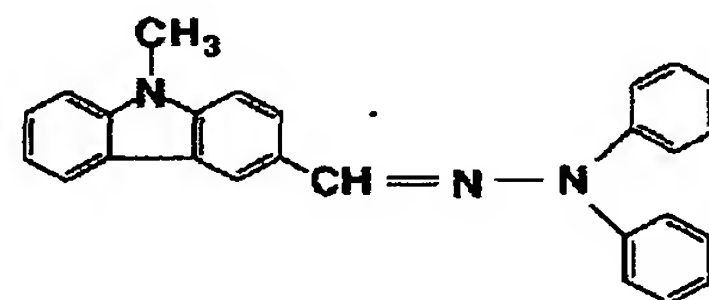
同様に行い、チタニルフタロシアニン27.2gを得た。マススペクトルでのピーク強度比は3回測定し0.0594~0.0613と大きく、さらに塩素含有量は0.69%と大であった。

【0044】「電子写真感光体の作成」

「実施例7」実施例1で製造したチタニルフタロシアニン1.6gをジメトキシエタン30gに加え、サンドグラインドミルで6時間粉碎、微粒子化分散処理を行った。次に、ジメトキシエタン16gと4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2を6g加え希釈し、さらにポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、デンカブチラール#6000C）0.4gとフェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド（株）製、UCAR）0.4gをジメトキシエタン7gに溶解した液と混合し、分散液を得た。この分散液をアルミニウム蒸着されたポリエステルフィルム上に乾燥後の重量が0.4g/m²になるようにワイヤーバーで塗布した後、乾燥して電荷発生層を形成させた。次にこの電荷発生層の上に、下記に示すヒドラゾン化合物5.6gと

【0045】

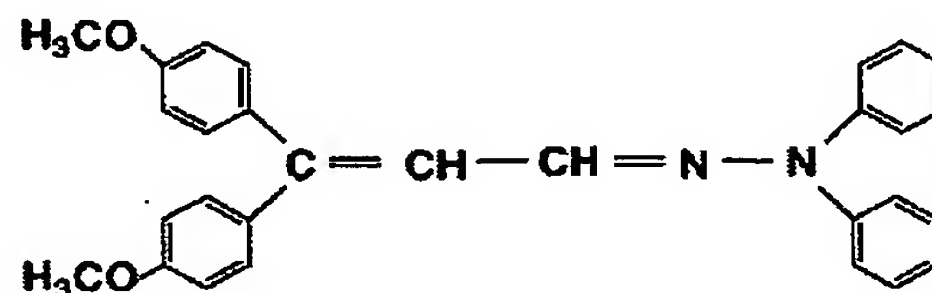
【化2】



【0046】下記に示すヒドラゾン化合物1.4g

【0047】

【化3】



【0048】及びポリカーボネート樹脂（三菱化学（株）、ノバレックス7030A）10gをTHF62gに溶解させた溶液をアプリーケーターにより塗布し、乾燥後の膜厚が20 μ mとなるように電荷輸送層を設けた。

【0049】「実施例8」実施例1において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、実施例2で製造したチタニルフタロシアニンを代えて、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

「実施例9」実施例1において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、実施例3で製造したチタニルフタロシアニンを代えて、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0050】「実施例10」実施例1において用いたチ

13

タニルフタロシアニンに代えて、実施例 4 で製造したチタニルフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

「実施例 11」実施例 1 において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、実施例 5 で製造したチタニルフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0051】「実施例 12」実施例 1 において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、実施例 6 で製造したチタニルフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

「比較例 1」実施例 1 において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、比較合成例 1 で製造したチタニルフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0052】「比較例 2」実施例 1 において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、比較合成例 2 で製造したチタニルフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

「比較例 3」実施例 1 において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、比較合成例 3 で製造したチタニルフタ

14

ロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0053】「比較例 4」実施例 1 において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、比較合成例 4 で製造したチタニルフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

「比較例 5」実施例 1 において用いたチタニルフタロシアニンに代えて、比較合成例 5 で製造したチタニルフタロシアニンを用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0054】「評価」次にこれらの電子写真感光体を感光体特性測定装置に装着して、表面電位が -700V になるように帯電させた後、 780nm の光を照射したときの半減露光量 ($E_{1/2}$ 感度)、 $E_{1/5}$ 感度 (光減衰曲線の裾切れの目安) を表す、さらに -700V に帯電して 5 秒放置後の電荷保持率 (DDR5)、 660nm の LED 光除電後の残留電位を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0055】

【表 2】

表 2

実施例	$E_{1/2}$ 感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	$E_{1/5}$ 感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	DDR5 (%)	残留電位 ($-V$)
7	0.317	0.753	95.3	19
8	0.328	0.759	94.5	22
9	0.314	0.722	92.9	19
10	0.314	0.703	92.2	23
11	0.317	0.738	93.3	22
12	0.323	0.729	93.4	22
比較例				
1	0.346	0.892	90.2	22
2	0.347	0.862	90.2	23
3	0.454	1.123	82.1	54
4	0.466	1.141	80.3	58
5	0.444	1.110	79.8	56

【0056】上記結果から、塩素化チタニルフタロシアニンの割合がマススペクトル強度比 $0.015 \sim 0.055$ であるチタニルフタロシアニンは感度、光減衰曲線の裾切れ、電荷保持率のいずれの特性も良好である。特に光減衰曲線の裾切れは画像の濃淡に影響し、 $E_{1/5}$ は $0.8\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下であることが望ましい。本発明のチタニルフタロシアニンを含有した電子写真感光体は画像的にも優れた特性を有することがわかる。一方、マススペクトル強度比が 0.015 未満では、比較例 1, 2 のように、特に光減衰曲線の裾切れが悪く、画像的に問題となる。また、電荷保持率も悪目である。さらに、

マススペクトル強度比が 0.055 を越えると、比較例 3～5 のように、感度、光減衰曲線の裾切れ、電荷保持率、残留電位ともに悪くなることがわかる。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のチタニルフタロシアニンは表 2 から明らかなように、感度特性、電荷保持性に優れており、特に光減衰曲線の裾切れが改良された感光体であり、プリンター、ファクシミリ、デジタル複写機に有効に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られたチタニルフタロシアニンの

15

マススペクトル図を示す。

【図2】実施例1で得られたチタニルフタロシアニンのSEM写真を示す。

【図3】実施例2で得られたチタニルフタロシアニンのマススペクトル図を示す。

【図4】実施例2で得られたチタニルフタロシアニンのSEM写真を示す。

【図5】実施例3で得られたチタニルフタロシアニンの

16

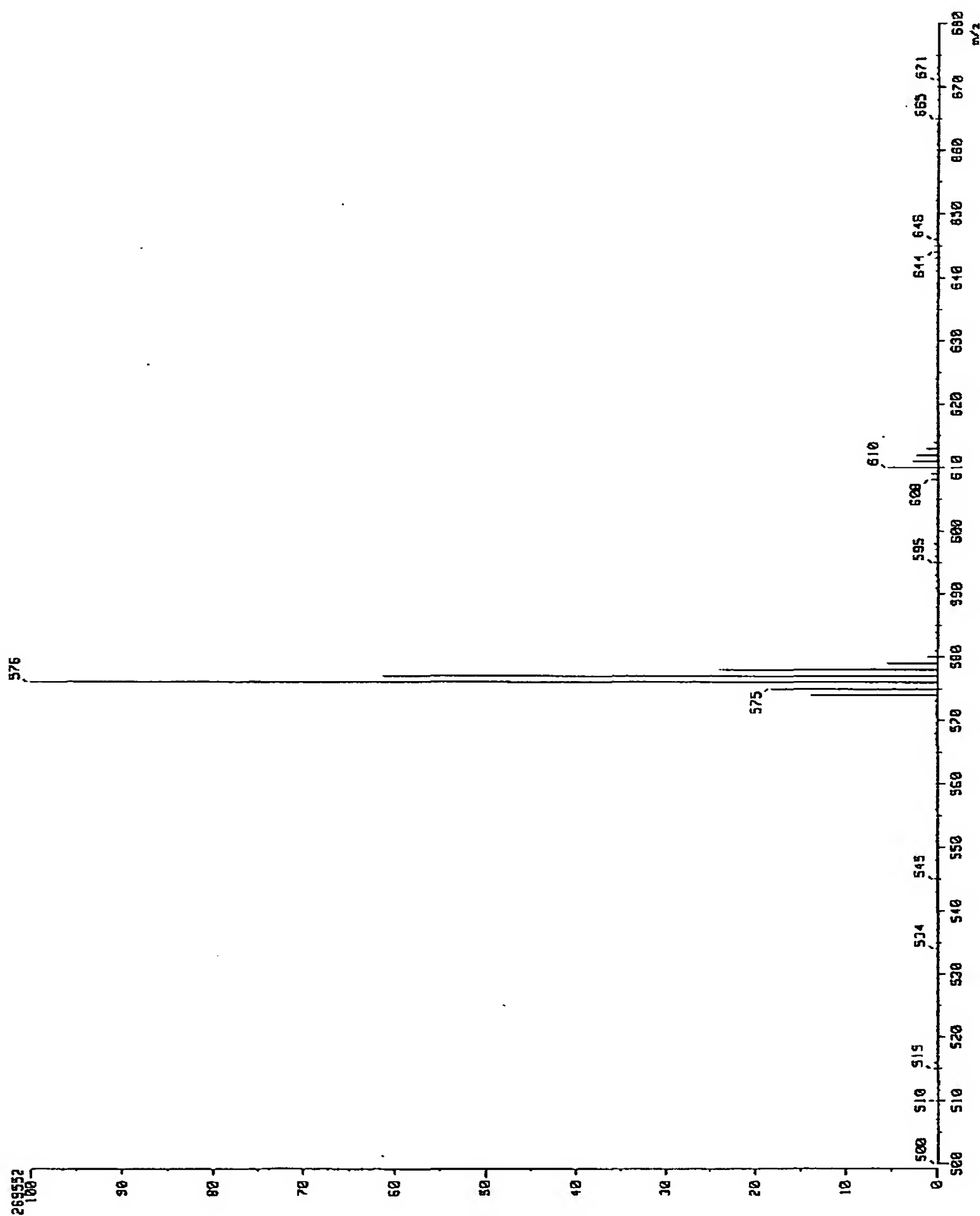
SEM写真を示す。

【図6】比較合成例1で得られたチタニルフタロシアニンのマススペクトル図を示す。

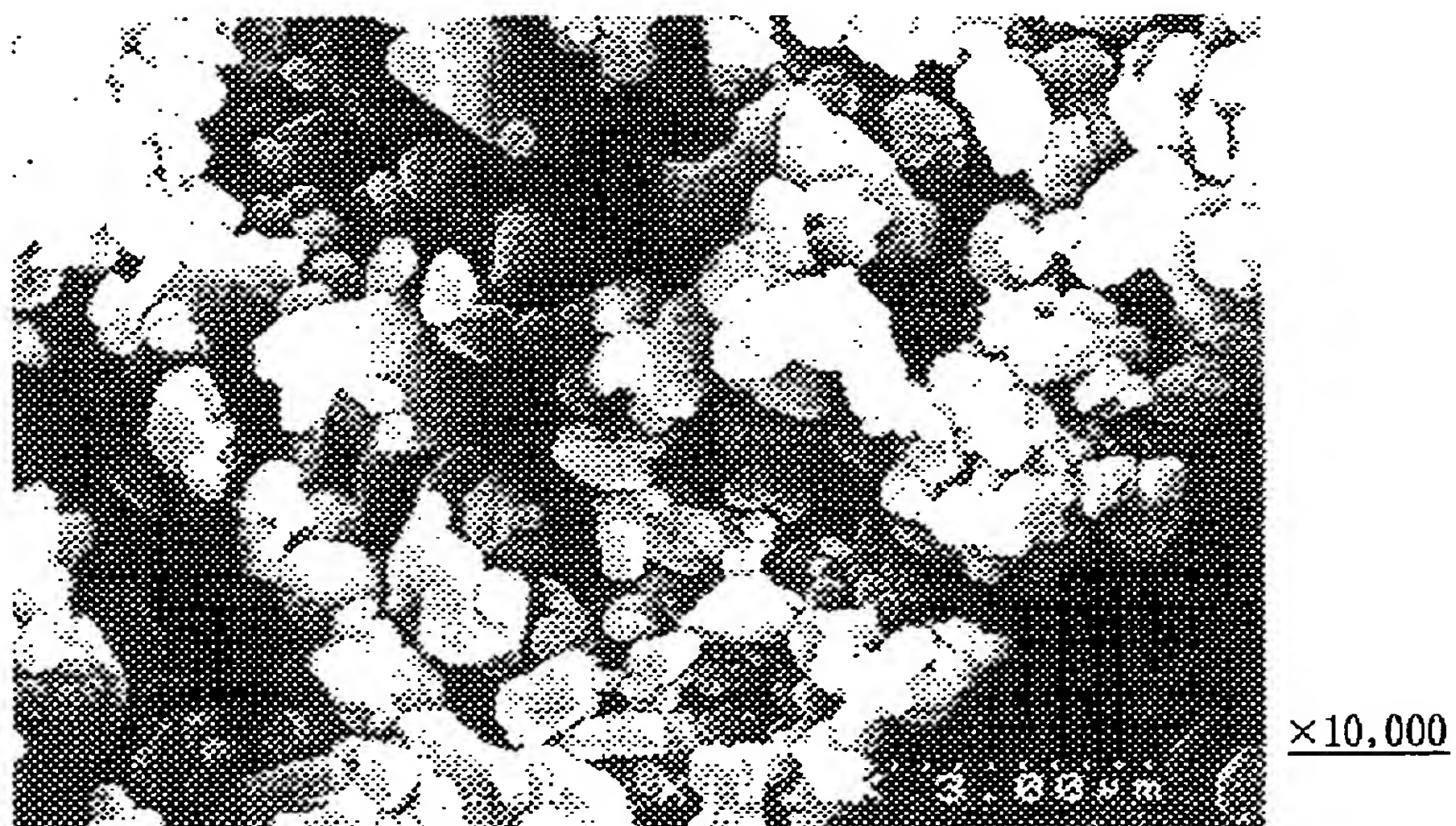
【図7】比較合成例1で得られたチタニルフタロシアニンのSEM写真を示す。

【図8】比較合成例2で得られたチタニルフタロシアニンのSEM写真を示す。

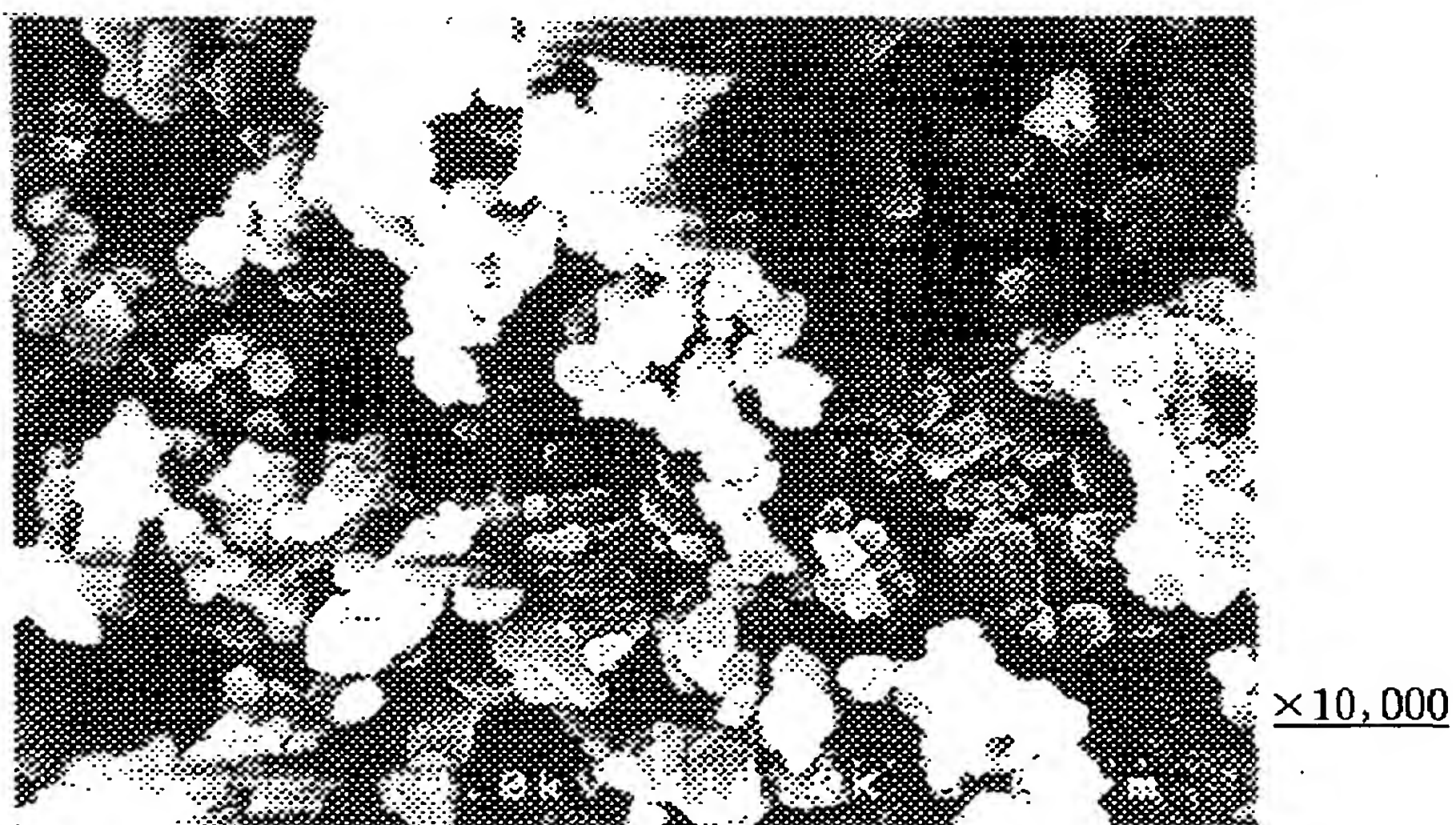
【図1】



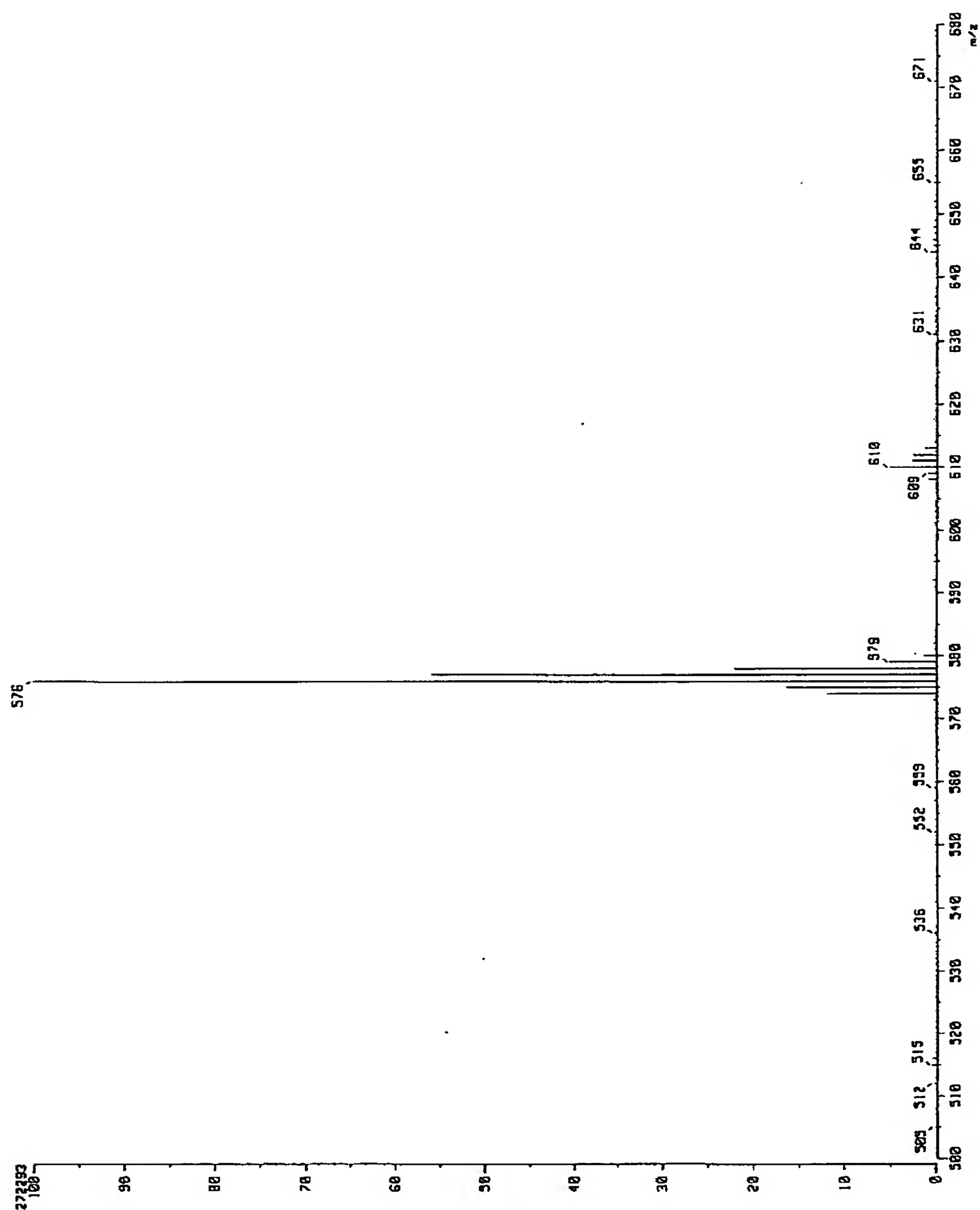
【図2】



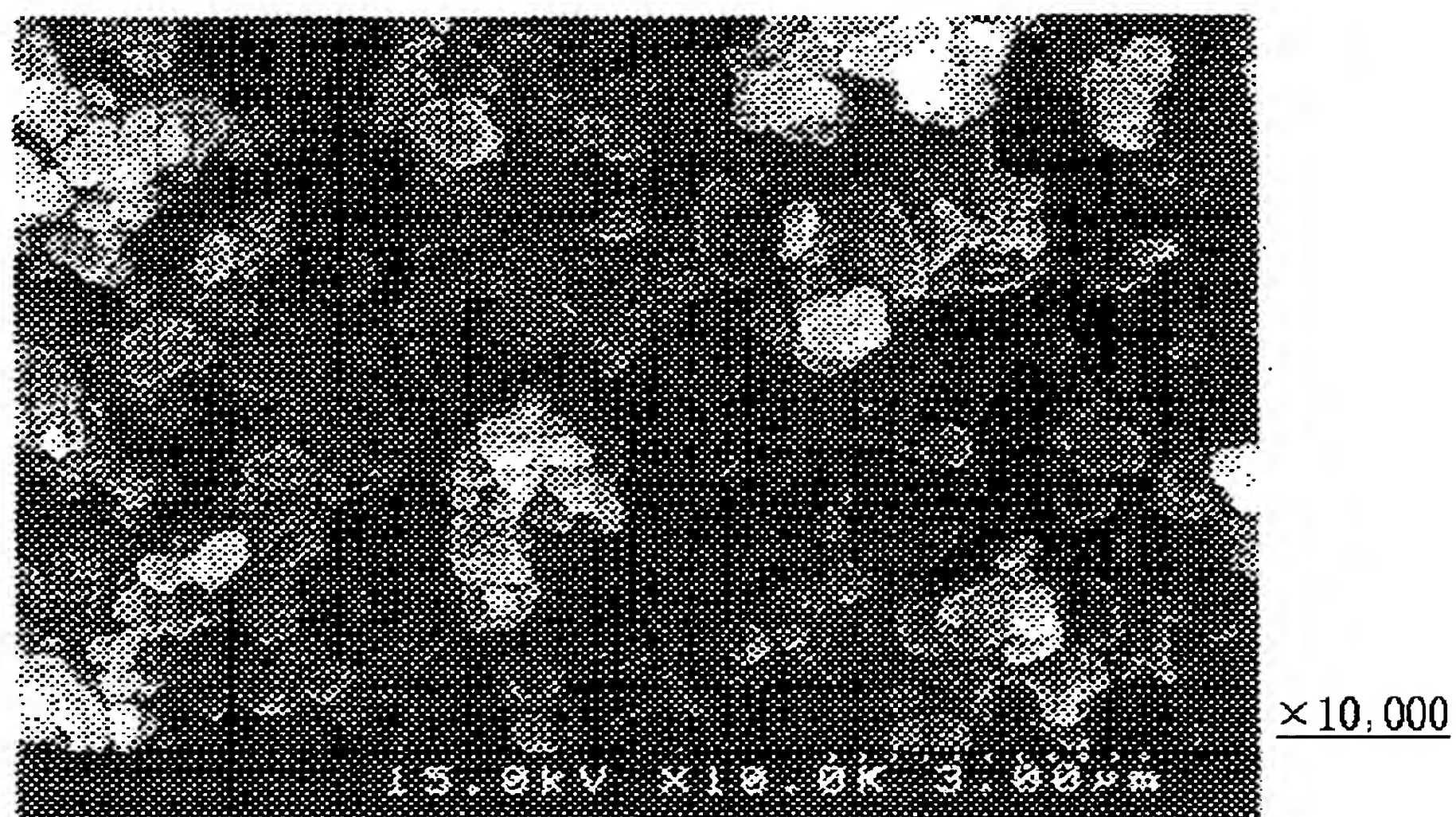
【図4】



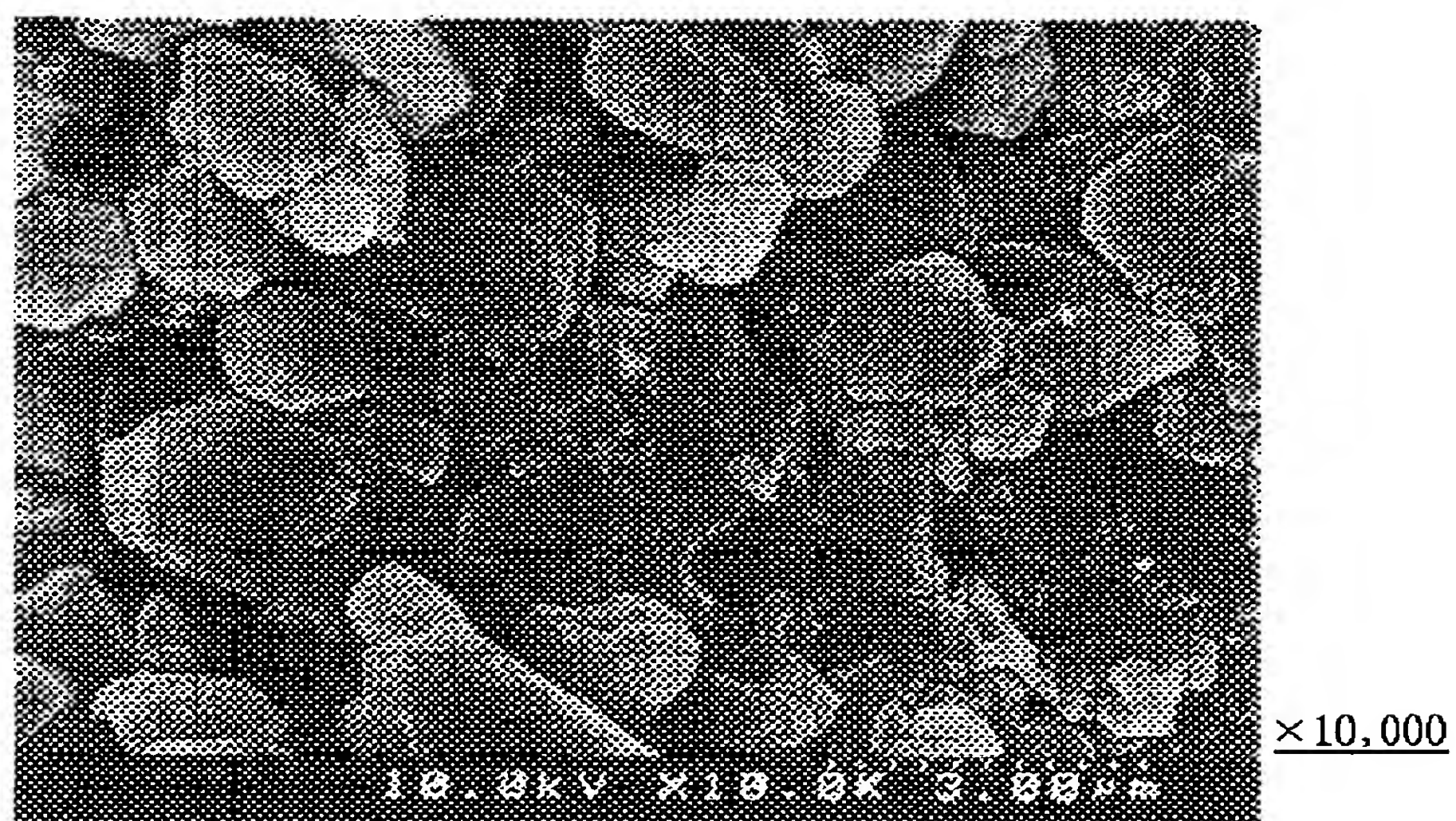
【図3】



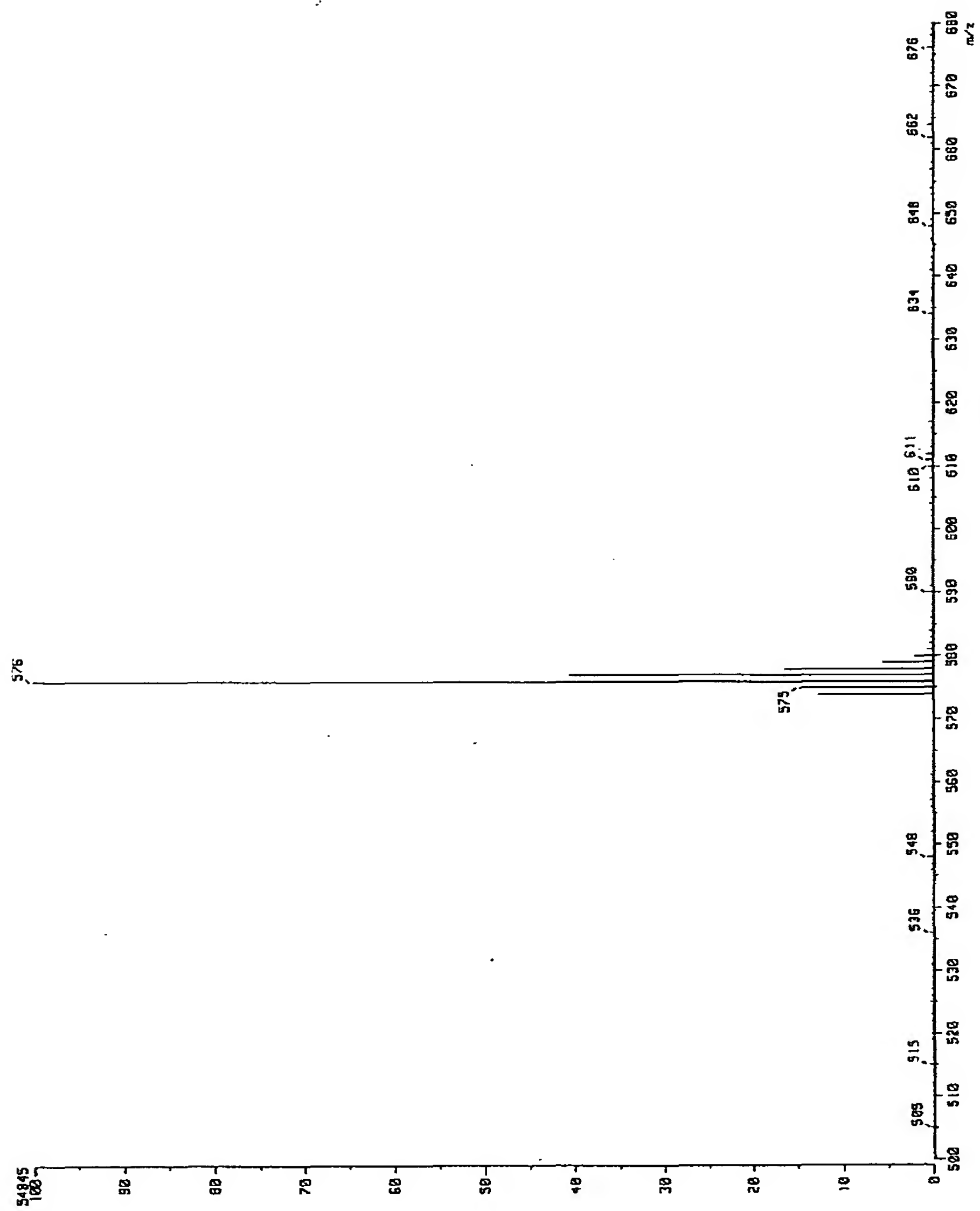
【図5】



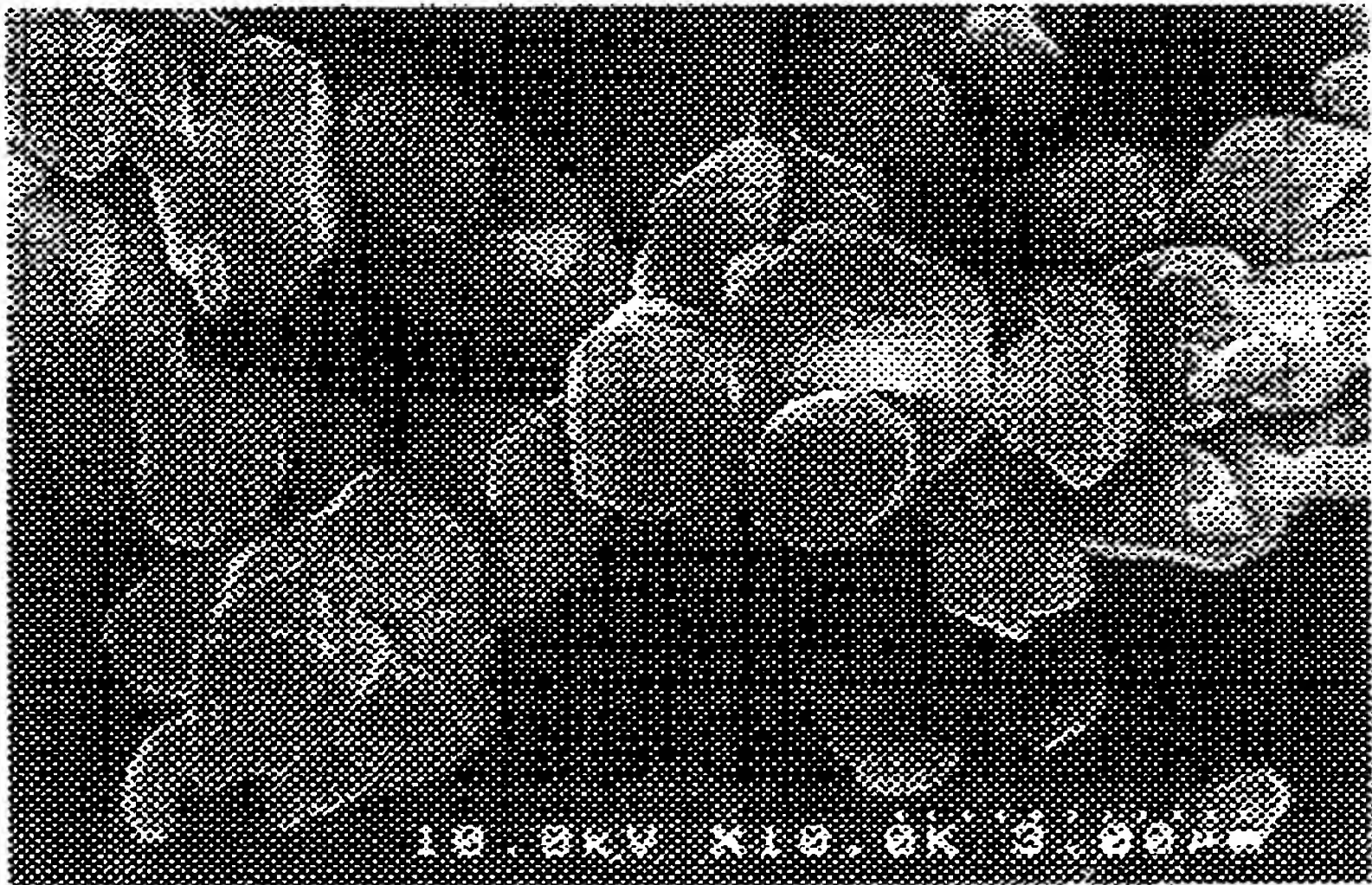
【図7】



【図6】



【図8】



×10,000

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 9 B	67/20		C 0 9 B 67/20	G
G 0 3 G	5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1
(72) 発明者 三森 光幸			(72) 発明者 香川 修司	
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地		30	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地	
三菱化学株式会社横浜総合研究所内			三菱化学株式会社横浜総合研究所内	
(72) 発明者 臨 護			F ターム (参考) 2H068 AA19 BA38 BA39 FA19 FB07	
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地			FB08	
三菱化学株式会社横浜総合研究所内				